

PRODUCTION OF GLASSY CARBON

Patent Number: JP7082028
Publication date: 1995-03-28
Inventor(s): BUTSUGAN MICHIO; others: 02
Applicant(s): HITACHI CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP7082028
Application Number: JP19930232118 19930920
Priority Number(s):
IPC Classification: C04B35/52; C01B31/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To produce a glassy carbon having a texture structure with a small number of pores in the interior.

CONSTITUTION: A liquid composition containing ≥ 60 wt.% of a compound having a furan skeleton is mixed with a surfactant and a curing agent, cured and baked and carbonized in an inert atmosphere.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-82028

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/52				
C 0 1 B 31/02	1 0 1 A		C 0 4 B 35/ 52	A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平5-232118

(22) 出願日 平成5年(1993)9月20日

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 佛願 道男

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 平井 修

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社茨城研究所内

(72) 発明者 太田 幸次郎

茨城県日立市鮎川町三丁目3番1号 日立化成工業株式会社桜川工場内

(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

(54) 【発明の名称】 ガラス状炭素の製造法

(57) 【要約】

【目的】 内部にポアの少ない組織構造のガラス状炭素の製造方法を提供する。

【構成】 フラン骨格を有する化合物を60重量%以上含む液状の組成物に、界面活性剤及び硬化剤を添加して、硬化したのち、不活性雰囲気中で焼成炭化することを特徴とするガラス状炭素の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フラン骨格を有する化合物を60重量%以上含む常温で液状の組成物に、界面活性剤及び硬化剤を添加して、硬化したのち、不活性雰囲気中で焼成炭化することを特徴とするガラス状炭素の製造法。

【請求項2】 界面活性剤の添加量が、フラン骨格を有する化合物を60重量%以上含む常温で液状の組成物に対し、0.01~10.0重量%の範囲である請求項1記載のガラス状炭素の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内部にボアの少ない組織構造のガラス状炭素の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般にガラス状炭素は、フラン樹脂等のフラン骨格を有する化合物を含んだ組成物からなる熱硬化性樹脂の硬化成形体を不活性雰囲気中で焼成炭化する方法で製造されている。このガラス状炭素は熱的安定性、化学的安定性、機械的強度、気体不透過性等にすぐれた性質を有しており、化学工業、金属工業、電気工業等の分野で広く使用されている。

【0003】しかし、ガラス状炭素には、その組織中に微小なボアが存在し、用途分野によっては大きな障害となっている。

【0004】このボアは、主に熱硬化性樹脂の硬化時及び焼成炭化時に形成される。原料である熱硬化性樹脂中には低沸点成分が含有されており、また巻き込まれた空気も存在している。これらのガス体は原料をあらかじめ減圧下で脱気処理することによって除去することができる。一方、熱硬化性樹脂を重縮合反応させて硬化する際に生成する縮合水は完全に除去することが困難なために、一部の縮合水が硬化成形体中に残留してくる。したがって、この縮合水由来の水滴が焼成炭化時に揮散して内部にボアを形成する。

【0005】一般に、硬化剤としては、例えば、p-トルエンスルホン酸のような有機スルホン酸が使用されているが、硬化剤は熱硬化性樹脂内に均一に分散させることが重要で、硬化剤の分布が不均一になると局部的に急激な反応も生じ易く、その結果、重縮合反応によって生成した縮合水の一部は除去されずに硬化成形体中に残留してくる頻度が増大する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従来の技術の問題点を解決し、内部ボア形成の低減をはかったガラス状炭素の製造法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、内部ボアの少ないガラス状炭素の製造法について、種々検討を重ねた結果、熱硬化性樹脂内で硬化剤を均一分散させ、さらに硬化反応時に生成する縮合水を分散することによ

り、内部ボアの少ないガラス状炭素を製造できることを見出し、本発明に至った。

【0008】すなわち、本発明はフラン骨格を有する化合物を60重量%以上含む液状の組成物に、界面活性剤及び硬化剤を添加して、硬化したのち、不活性雰囲気中で焼成炭化することを特徴とするガラス状炭素の製造法に関する。

【0009】本発明では、フラン骨格を有する化合物を60重量%以上含む液状の組成物（以下、単に組成物と略す）が用いられる。フラン骨格を有する化合物としては、例えば、フルフリルアルコール、フルフラール等のモノマー、これらのモノマーの縮合物、前記モノマー及び前記縮合物の混合物などが挙げられる。前記混合物としては、ヒタフランVF-303（日立化成工業（株）製フラン樹脂の商品名）等が挙げられる。フラン骨格を有する化合物の組成物中の含有量は、炭化率の点から60重量%以上とされる。60重量%未満では残炭率が低くなり耐久性等が低下し不都合である。

【0010】組成物中には、フラン骨格を有する化合物以外にフェノール樹脂、メラミン樹脂等を含有することができる。組成物は、常温で液状であることが必要である。常温で固体状であると、硬化や焼成炭化の際に割れ等を生じたり、得られたガラス状炭素に内部ボアが多発する。硬化は、組成物が重縮合反応により架橋構造を形成して進行するものであり、この反応には水素イオンが触媒的に機能している。本発明は、組成物中で硬化剤が均一に分散するように界面活性剤を添加することにより、重縮合反応を均一に進行させて、また、生成する縮合水を効果的に分散させ、内部ボアの低減をはかるものである。

【0011】界面活性剤としては、従来公知のものをを用いることができ特に制限はないが、例えば、アルコキシポリ（エチレン）エタノール、アルキルフェノキシポリ（エチレンオキシ）エタノール（例えば、オクチルフェノキシオクタ（エチレンオキシ）エタノール（シグマケミカル社製商品名 NONIDET P-40））、アルコキシ（エチレンオキシ）エタノールエステル、アルコキシセルロース等のノニオン界面活性剤、脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等のアニオン界面活性剤、アルキルアンモニウム塩（例えば、ドデシルアンモニウムアセテート）、第3アミン塩、アルキルピリジニウム塩等のカチオン界面活性剤を挙げることができる。界面活性剤の添加量は、組成物に対し0.01~10.0重量%の範囲であることが好ましい。0.01重量%未満であると、分散効果が低下する傾向があり、一方、10.0重量%を超えると焼成炭化後の残炭率が低下し、得られたガラス状炭素にひび、われ等が生じる傾向がある。界面活性剤はそのままで、あるいは適宜溶媒または硬化剤に溶解して組成物に添加して、攪拌混合することができ

る。

【0012】硬化剤としては、従来公知のものを用いることができ特に制限はないが、例えば、パトリエンスルホン酸、塩化水素等の酸性硬化剤、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の塩基性硬化剤などが挙げられる。硬化剤は組成物との相溶性が良好で、解離度が小さいものが好ましい。硬化剤の添加量は、組成物に対し0.1～3重量%の範囲であることが好ましい。0.1重量%未満では硬化が不十分となる傾向があり、一方、3重量%を超えると内部ポアが多発する傾向がある。

【0013】組成物に界面活性剤及び硬化剤を添加したものを硬化するが、このときの硬化条件は、通常50～200℃、60～300時間である。硬化は、組成物を型に注入して行うことが好ましい。

【0014】硬化が終了したものを常法に従って不活性雰囲気中で焼成炭化することによりガラス状炭素を得ることができる。

【0015】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明する。

実施例1

フラン樹脂（日立化成工業（株）製ヒタフランVF-303）に、50重量%濃度のp-トルエンスルホン酸-エチルアルコール溶液を0.6重量%、NONIDET P-40（シグマ ケミカル社製のノニオン界面活性剤の商品名オクチルフェノールオクタ（エチレンオキシ）エタノール）を1重量%添加して攪拌混合した。この溶液を型に注入して50℃で48時間、70℃で48時間、90℃で48時間、次いで160℃で12時間硬化した。得*

表1 1mm²当りのポアの数（個）

	ポア直径		
	10μm未満	10～20μm	20～40μm
実施例1	0	0	0
実施例2	5	0	0
比較例1	20	61	35

【0019】

【発明の効果】本発明の製造法により内部ポアの少ない

* 得られた硬化成形体を窒素気流中5℃/hの昇温速度で1000℃に昇温し焼成炭化しガラス状炭素を得た。この表面を研磨した後、研磨面のポアを顕微鏡で観察し、その結果を表1に示した。

【0016】実施例2

フラン樹脂（日立化成工業（株）製ヒタフランVF-303）に、50重量%濃度のp-トルエンスルホン酸-エチルアルコール溶液を0.6重量%、ドデシルアンモニウムアセテートを0.2重量%添加して攪拌混合した。この溶液を型に注入して50℃で48時間、70℃で48時間、90℃で48時間、次いで160℃で12時間硬化した。得られた硬化成形体を窒素気流中5℃/hの昇温速度で1000℃に昇温し焼成炭化しガラス状炭素を得た。この表面を研磨した後、研磨面のポアを顕微鏡で観察し、その結果を表1に示した。

【0017】比較例1

フラン樹脂（日立化成工業（株）製ヒタフランVF-303）に、50重量%濃度のp-トルエンスルホン酸-エチルアルコール溶液を0.6重量%添加して攪拌混合した。この溶液を型に注入して50℃で48時間、70℃で48時間、90℃で48時間、次いで160℃で12時間硬化した。得られた硬化成形体を窒素気流中5℃/hの昇温速度で1000℃に昇温し焼成炭化しガラス状炭素を得た。この表面を研磨した後、研磨面のポアを顕微鏡で観察し、その結果を表1に示した。

【0018】

【表1】

ガラス状炭素を製造することができる。